

用Monte-Carlo 方法研究八面沸石的 脱铝过程

金庆华 孙平川 王敬中 李子元 丁大同

南开大学物理系, 天津, 300071

1990年10月14日收到

八面沸石中的骨架铝可按其环境次邻位上出现的铝数分为4类。环境无次邻铝的铝离子形成分子筛的强酸中心; 周围有1至3个次邻铝的铝离子形成的酸中心酸性较弱, 与前者相比易于从骨架上解脱。基于一级动力学近似, 用 Monte-Carlo 方法模拟八面沸石脱铝过程, 得到4种类型铝离子的数目随硅铝比改变而演化的规律。预计硅铝比在6.68附近, 脱铝八面沸石中的强酸中心数目达到极大值; 如果强、弱酸中心铝离子的解脱速率差别较大, 则脱铝八面沸石中强酸中心浓度较高。

PACC: 8200M; 0250; 7660

一、引言

有关分子筛催化活性的研究均涉及铝在分子筛中的状态。一种分子筛作特定工业目的使用时, 往往要进行改性处理, 而脱铝是改性的重要途径。脱铝对分子筛酸催化性能的影响来自两个方面: 一是铝从骨架上解脱下来形成非骨架铝, 不同形式的非骨架铝——它们的形成与分子筛初始状态及脱铝过程的热化学条件有关, 以各种原因影响分子筛的酸性; 二是脱铝改变了原先骨架上的酸中心数目和分布。

Demsey 曾提出八面沸石的酸行为与包含两个铝离子的四元环数目有关^[1,2]。八面沸石结构中硅、铝所占据的T位总是在三个四元环的交接处。根据铝的近邻回避规则, 铝离子之间不能有近邻关系, 但可能以四元环对角位方式形成次邻关系。任何一个骨架铝离子的周围可能不出现次邻铝, 也可能存在1至3个次邻铝, 所以可根据铝离子的次邻环境上出现0, 1, 2, 3个铝的状况把骨架铝离子分为4种类型, 与之关联的质子酸性也有4个等级。

八面沸石酸性与骨架铝分布有关的一个重要证据是热重实验: 铵阳离子的解脱速率表现明显的温度依赖性^[3]。在不只一个温度上出现解脱速率极大的原因不能来自只有一种等价T位的八面沸石结构本身, 而要从铝的分布上寻求解释。Beaumont 和 Barthomeuf 认为脱铝过程中“弱酸”铝离子比“强酸”铝离子更容易从骨架上解脱^[4]。这种择优倾向可通过解脱速率参数上的差异来反映, 从而建立脱铝过程的一级动力学近似描述^[5]。所得理论结果可与热重实验作对比。

二、脱铝过程的 Monte Carlo 方法计算

八面沸石(晶胞参数 $a = 24.91 \text{ \AA}$)的空间群为 $O_h'(Fd3m)$, 硅、铝占据 $192(i)$ 位. 相对于原点 $\bar{3}m$ 的坐标参数为 $x = 0.9638$, $y = 0.8747$ 和 $z = 0.0525^{[6]}$. 根据以上数据可以完全确定八面沸石单位晶胞中 192 个 T 位的坐标; T 位之间最近距离为 $0.1256a$, 次近距离为 $0.1779a$. 按这两个距离可以判断任何两个 T 位上的铝是否有近邻或次邻关系.

我们用马尔科夫链模拟脱铝过程. 首先依照设定脱铝前的初始骨架硅铝比折算成单位晶胞平均铝数 N . 程序实现 N 个铝在 192 个 T 位上的随机占据并保证任何两个铝之间都不是近邻关系. 这个符合铝的近邻回避规则的铝随机分布组态即随机过程的初始态. 按次邻铝关系把 N 个铝进行分类, 统计出这个组态中 4 种类型铝的数目 n_0, n_1, n_2, n_3 . n_i 意味着具有 i 个次邻铝环境的铝数目为 n_i ; 显然 $n_0 + n_1 + n_2 + n_3 = N$. 周围不存在次邻铝的铝为强酸铝, 共有 n_0 个. 根据一级动力学近似, 经过很短一段时间 Δt , 从八面沸石骨架解脱下来的强酸铝数 Δn_0 与强酸铝的解脱速率 k_0 有如下关系:

$$\Delta n_0 = k_0 n_0 \Delta t. \quad (1)$$

具有 1, 2, 3 个次邻铝的铝为弱酸铝, 其数目分别为 n_1, n_2, n_3 . 与 Mikovsky 等人一样^[5], 为简化研究, 这里也认为它们的解脱速率彼此相近而统一用 k 作近似. 在 Δt 期间各种弱酸铝从骨架解脱下来的数目 Δn_i 分别为

$$\Delta n_i = k n_i \Delta t \quad (i = 1, 2, 3). \quad (2)$$

所以 Δt 期间从八面沸石骨架解脱下来的铝总数 ΔN 等于

$$\Delta N = [k_0 n_0 + K(n_1 + n_2 + n_3)] \Delta t. \quad (3)$$

设强酸铝与弱酸铝解脱速率的比值为 c , 即 $c = k_0/k$ ($0 \leq c \leq 1$), 根据(1)–(3)式, 有

$$\Delta n_0 = \frac{c n_0}{c n_0 + (n_1 + n_2 + n_3)} \Delta N, \quad (4)$$

$$\Delta n_i = \frac{n_i}{c n_0 + (n_1 + n_2 + n_3)} \Delta N \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5)$$

在我们用 Monte Carlo 方法把脱铝步骤离散化(状态可列). 根据原组态四种类型铝的数目 n_i 及设定的下一步脱铝总数 ΔN 通过(4), (5)式可确定四种类型铝的下一步解脱分配数 $\Delta n_0, \Delta n_1, \Delta n_2$ 和 Δn_3 (显然 $\Delta n_0 + \Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 = \Delta N$), 它们是确定转移概率的关键. 然后程序实现分别原组态已标定坐标的 n_i 个 i 类铝当中随机地解脱 Δn_i 个铝而完成一步转移, 形成一个新的随机组态. 由于一个铝从骨架上解脱要改变所有原来处在它的次邻位上的铝的类型, 所以对新组态要重新统计 4 种类型铝的数目 n'_i ($i = 0, 1, 2, 3$). 这样就得到这一步脱铝随机状态转移所导致 $n_i \rightarrow n'_i$ 的演化 (显然 $\sum_{i=0}^3 n'_i = N - \Delta N$). 马尔科夫链的可列状态空间就是这样一步一步建立起来的. 脱铝过程所关注的信息则是大量状态序列的平均.

三、计算结果与讨论

第一组计算设定八面沸石脱铝前初始骨架硅铝比为 2.84, 相当于每单位晶胞平均有 $N = 50$ 个铝离子。单位晶胞每步脱铝平均数 ΔN 设置为 5。为提高精度我们是以 $2^3 = 8$ 个晶胞来实现 Monte Carlo 计算的。表 1 列出强酸铝与弱酸铝解脱速率比值 c 分别为 0.1, 0.5 和 1.0 三种情况下的计算结果。

表 1 初始硅铝比为 2.84 的八面沸石脱铝过程中随骨架铝量递减 4 种类型铝离子浓度演化的计算值
(均以单位晶胞中的平均数表述) $c = k_0/k$ 为 Monte Carlo 计算设置的强、弱酸铝解脱速率比

单位晶胞中铝离子平均数	4 种类型铝离子的统计平均数 $c = 0.1$				4 种类型铝离子的统计平均数 $c = 0.5$				4 种类型铝离子的统计平均数 $c = 1.0$			
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
50	10.98	22.00	14.18	2.85	11.32	21.54	14.21	2.93	11.11	21.83	14.21	2.86
45	13.37	19.89	10.33	1.64	12.94	19.58	10.63	1.84	12.10	20.02	11.00	1.88
40	15.82	16.55	6.76	0.87	14.43	16.97	7.50	1.10	12.79	17.88	8.18	1.15
35	18.33	12.48	3.83	0.36	15.60	13.95	4.88	0.56	13.22	15.37	5.72	0.68
30	20.50	7.82	1.53	0.12	16.39	10.48	2.89	0.24	13.34	12.39	3.89	0.37
25	21.65	3.04	0.29	0.02	16.42	7.11	1.37	0.10	12.94	9.55	2.30	0.20
20	19.91	0.09	0.00	0.00	15.46	4.01	0.50	0.02	12.02	6.60	1.30	0.08
15	15.00	0.00	0.00	0.00	13.30	1.60	0.09	0.01	10.30	4.12	0.55	0.03
10	10.00	0.00	0.00	0.00	9.74	0.26	0.00	0.00	7.76	2.08	0.15	0.01
5	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	4.49	0.50	0.00	0.00

图 1 表示 $c = 0.1, 0.5$ 和 1.0 情况下八面沸石中 4 种类型铝的数目在脱铝过程中可能发生的 3 种演化。其中强酸中心 n_0 的 Monte Carlo 计算结果可以直接与 Mikovsky 的报道相比较。他们设置 Y 型分子筛的初始硅铝比也为 2.84; 单位晶胞中 4 种铝的初始平均数为 $\bar{n}_0 = 10.1$, $\bar{n}_1 = 22.8$, $\bar{n}_2 = 14.6$, $\bar{n}_3 = 2.5$ 。他们建立了关于 n_i 的 4 个联立一阶微分方程, 在 $c = 0.1, 0.5$ 和 1.0 三种参数设置下根据上述初始条件作数值积分得到“强酸”浓度 n_0 随脱铝程度的演化^[5]。

把我们用 Monte Carlo 方法计算所得 n_0 随脱铝程度演化结果与 Mikovsky 等人的结果相比较(他们只报道了 n_0 演化曲线)可看出, 在计算前提相同的情况下, 两种方法得到的 n_0 演化规律完全一致, 数值也很接近。

本文另一组计算设定八面沸石初始骨架硅铝比为 1.95 (相当于单位晶胞中平均有 $N = 65$ 个铝离子)。每步脱铝数 ΔN 仍设置为 5。表 2 列出 $c = 0.1, 0.5$ 和 1.0 三种情况下用 Monte Carlo 方法计算的结果。图 2 为 3 种情况下 4 种类型铝平均数目随脱铝程度的演化曲线。

从我们对不同条件下八面沸石脱铝过程中 4 种类型铝离子数量 n_i ($i = 0, 1, 2, 3$) 随脱铝程度而演化的 Monte Carlo 方法计算结果可看出如下规律: 八面沸石经脱铝使单位晶胞中铝离子平均数减少到 30—25 个范围, 相当于硅铝比为 5.4—6.68 范围的情况下强酸中心数目 n_0 达到极大。综观图 1 和图 2 中描述 n_0 演化的 6 条曲线的峰位十分相近

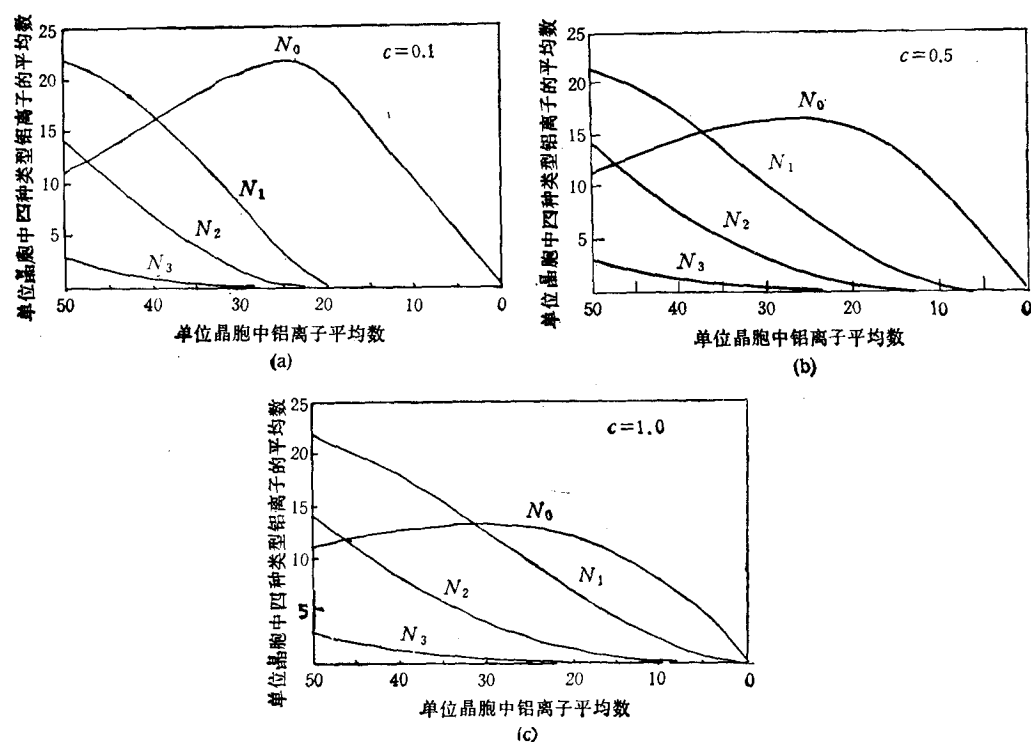


图1 表1所列 Monte Carlo 计算数据的图示 强酸中心 n_0 数值在 25 铝/单位晶胞处呈现极大; (a), (b), (c) 三图比较可看出, 较小的 c 参数设置对应较大的 n_0 极大值

表2 初始硅铝比为 1.95 的八面沸石脱铝过程中随骨架铝量递减 4 种类型铝离子浓度演化的计算值(均以单位晶胞中的平均数表述) $c = k_0/k$ 为 Monte Carlo 计算设置的强、弱酸铝解脱速率比

单位晶胞中铝离子平均数	4 种类型铝离子的统计平均数 $c = 0.1$				4 种类型铝离子的统计平均数 $c = 0.5$				4 种类型铝离子的统计平均数 $c = 1.0$			
	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
65	4.97	19.90	27.41	12.72	5.00	19.98	27.36	12.67	5.04	19.78	27.51	12.68
60	6.69	20.60	23.67	9.04	6.45	20.78	23.66	9.11	6.16	20.61	24.10	9.14
55	8.40	21.00	19.49	6.11	7.98	20.94	19.72	6.36	7.34	20.99	20.20	6.47
50	10.42	20.30	15.31	3.97	9.64	20.31	15.79	4.26	8.46	20.57	16.60	4.37
45	12.63	18.78	11.22	2.37	11.34	18.84	12.12	2.70	9.59	19.49	13.07	2.86
40	15.04	16.20	7.42	1.34	12.94	16.70	8.74	1.62	10.63	17.66	9.92	1.79
35	17.44	12.64	4.34	0.58	14.20	14.12	5.84	0.84	11.36	15.38	7.29	0.98
30	19.51	8.40	1.91	0.17	15.14	10.96	3.53	0.37	11.68	12.93	4.84	0.55
25	20.94	3.58	0.45	0.02	15.43	7.69	1.75	0.13	11.71	10.07	2.94	0.27
20	19.82	0.18	0.00	0.00	14.78	4.52	0.66	0.04	10.95	7.34	1.59	0.12
15	15.00	0.00	0.00	0.00	12.93	1.93	0.14	0.00	9.70	4.54	0.72	0.04
10	10.00	0.00	0.00	0.00	9.63	0.37	0.00	0.00	7.49	2.30	0.20	0.01
5	5.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	4.38	0.60	0.02	0.00

说明, 上述结论基本不受脱铝前初始硅铝比或强、弱酸铝解脱速率比值 c 的影响。用 Monte Carlo 方法计算的这个预言与 Barthomeuf 用正丁胺滴定法测得强酸位极大值出

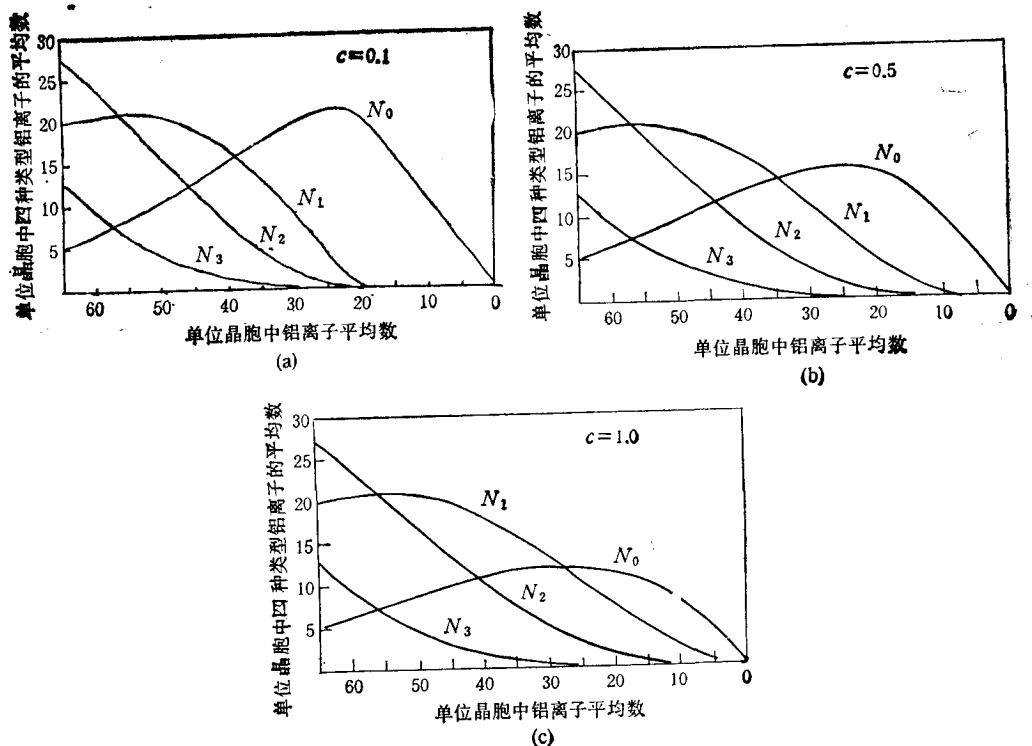


图2 表2所列 Monte Carlo 计算数据的图示 图注同图1

现在铝与铝加硅的比为 0.146, 相当硅铝比为 5.86 的实验结果^[7]基本符合。

用 Monte Carlo 方法计算的数据还显示出强酸中心数目 n_0 出现极大的数值对参数 c 的依赖规律: 如果强、弱酸铝解脱速率相近, c 趋于 1 情况下, 硅铝比约 6.68 的脱铝八面沸石中的强酸中心数量 n_0 较少; 如果强、弱酸铝解脱速率相差悬殊, c 趋于零的情况下, 硅铝比约 6.68 的脱铝八面沸石中的强酸中心数量 n_0 较多。这个预言可能产生的实际意义是: 如果通过脱铝前对八面沸石的预处理或脱铝过程中的热化学条件的控制可以降低强、弱酸铝解脱速率比值, 就可预期提高脱铝八面沸石中的强酸中心浓度。

我们尚未见有用 Monte Carlo 方法研究分子筛脱铝过程的报道。本文报道这种研究途径的尝试。与前人用其它方法所进行研究的结果符合较好, 已初步显示它的成功, 但这一途径的意义远不止于此。首先, 与以往方法比较, Monte Carlo 方法很容易把研究延伸到分子筛中(例如, α 型分子筛、磷钾沸石和毛沸石等)具有两种不等价 T 位的复杂情况。其次, 类似的研究可以计算或预言分子筛中硅-铝近邻分布, 从而与 ^{29}Si 的魔角旋转核磁共振实验观测相联系。这将深化对 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振谱所提供信息的理论诠释及其内涵的认识。

就本工作内容曾与黄五群老师进行过有益讨论, 谨此致以衷心谢意。

- [1] E. Demsey, *J. Catal.*, **33**(1974), 497.
- [2] E. Demsey, *J. Catal.*, **39**(1975), 155.
- [3] G. T. Kerr and A. W. Chesler, *Therm. Acta*, **3**(1971), 113.
- [4] R. Beaumont and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **34**(1974), 327.
- [5] R. J. Mikovsky and J. F. Marshall, *J. Catal.*, **44**(1976), 170.
- [6] L. Bronssard and D. P. Shormaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**(1960), 1041.
- [7] R. Beaumont and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **26**(1972), 218.

STUDIES ON DEALUMINIZATION PROCESS OF FAUJASITE BY MONTE-CARLO METHOD

WU QING-HUA SUN PING-CHUAN WANG JING-ZHONG LI ZI-YUAN DING DA-TONG

Department of Physics, Nankai University, Tianjin, 300071

(Received 14 October 1990)

ABSTRACT

In principle, four types of aluminum ions on the faujasite framework may be distinguished according to the next neighbour number (0,1,2,3) of aluminum appearing around their environment. The hydrogen ions associated with type-O aluminum ions are to be identified as "strong" acid, and those associated with types 1,2 and 3, as "weak" acid. In a dealuminization process, the "weak acid" aluminum ions (types 1,2 and 3) are removed preferably over the "strong acid" type-O. Based on first-order kinetics, the concentrations of all the four types aluminum ions upon dealuminization can be described in terms of the Monte-Carlo simulation of the dealuminization process of the faujasite. We conclude that the concentration of the strong acid center in dealuminization faujasites come up to its maximum around Si/Al 6.68. We also conclude that the more difference between dissolving rate constants for "strong" and "weak" aluminum ions the denser strong acid in dealuminization faujasite could be expected.

PACC: 8200M; 0250; 7660